

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 34 551.1
Anmeldetag: 30. Juli 2002
Anmelder/Inhaber: SGL CARBON AG, Wiesbaden/DE
Bezeichnung: Detektierung von Oxidation kohlenstoff-haltiger Fasern oder Faserbündeln in Verbundwerkstoffen
IPC: G 01 N 27/90

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'OM', is placed over a stylized, sweeping line that serves as a flourish or underline for the signature.

Wallner

Detektierung von Oxidation kohlenstoffhaltiger Fasern oder Faserbündeln in Verbundwerkstoffen

5 Die Erfindung betrifft die Detektierung von Oxidation kohlenstoffhaltiger Fasern oder Faserbündel in Verbundwerkstoffen gemäß Anspruch 1.

In der EP 0 619 801 B1 wird als problematisch beschrieben, dass bei kohlenstofffaserverstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix wie beispielsweise C/SiC-Werkstoffen (Kohlenstoff-Siliziumcarbid) der Kohlenstoff insbesondere bei Anwendungen unter höherer Temperatur zur Oxidation neigt. Dieses Verhalten ist insbesondere dann von Nachteil, wenn aus dem kohlenstoffhaltigen Werkstoff in einer Hochtemperaturumgebung eingesetzte Formkörper gebildet werden, wie beispielsweise Bremsscheiben von Fahrzeugen. Bei solchen Bremsscheiben konnte bei Betriebstemperaturen von ca. 700 °C bis 1000 °C in der Vergangenheit eine unerwünschte Oxidation der Kohlenstofffasern beobachtet werden. Bei fortgeschrittenem Abbrand bzw. Oxidation der Kohlenstofffasern kann eine Strukturschädigung der Bremsscheibe eintreten, welche deren Steifigkeit und Festigkeit negativ beeinflusst. Im Hinblick auf die kostspielige Fertigung solcher faserverstärkter C-/SiC Bremsenbauteile ist ein bedarfsgerechter einem vorsorglichen Austausch vorzuziehen. Hierzu ist allerdings eine regelmäßige zerstörungsfreie Prüfung der Bremsenbauteile erforderlich.

20
25 In der Vergangenheit wurde versucht, durch Wägung von aus den genannten Verbundwerkstoffen gefertigten Bauteilen einen oxidationsbedingten Kohlenstoffverlust festzustellen. Diese Methode ist jedoch sehr aufwändig, da sie das Demontieren des C/SiC-Bauteils voraussetzt. Weiterhin wurden solche Bauteile einer optischen Prüfung unterzogen. Diese Methode gibt zwar einen guten Rückschluss auf den Oberflächenzustand des C/SiC-Bauteils, ist aber nur dann für die Beurteilung für den Gesamtzustand des Bauteils geeignet, wenn der Oberflächenzu-

stand exakt mit dem Restzustand des restlichen Bauteil korreliert. Dies ist in den seltensten Fällen zuverlässig genug.

5 Der Erfindung liegt demzufolge die Aufgabe zugrunde, ein zuverlässiges, einfaches durchzuführendes und genau arbeitendes Verfahren zur zerstörungsfreien Detektion von Oxidation an kohlenstoffhaltigen Fasern der eingangs genannten Verbundwerkstoffe anzugeben.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 gelöst.

15 Erfindungsgemäß erfolgt die Detektierung von Oxidation an kohlenstoffhaltigen Fasern oder Faserbündeln unter Anwendung des an sich bekannten Wirbelstromverfahrens, wie es beispielsweise in der DE 199 45 944 A1 beschrieben ist. Eine Anwendung dieses Verfahrens bei Verbundwerkstoffen mit nichtleitender oder halbleitender keramischer Matrix erscheint wegen deren beschränkter Induktionsfähigkeit jedoch zunächst nicht erfolgversprechend. Weiterhin handelt es sich bei der Oxidation von Kohlenstofffasern nicht um durch mechanische Beanspruchung entstandene Risse als bekannte und typische Anwendung des Wirbelstromverfahrens.

20 Anders als beim Stand der Technik erfolgt die Anwendung des Wirbelstromverfahrens nicht an einem bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit homogenen Werkstoff, sondern an einem Verbundwerkstoff, in welchem elektrisch gut leitendes Material (kohlenstoffhaltige Fasern) mit nicht- oder halbleitendem Material (keramische Matrix) kombiniert ist. Die Anwendung des Wirbelstromverfahrens auf Verbundwerkstoffe mit den genannten Eigenschaften hat in überraschender und vorteilhafter Weise zur Folge, dass die Oxidation der Kohlenstofffasern eine drastische Änderung des Ausgangssignals des Wirbelstromverfahrens im Vergleich zu

5 einem von der Oxidation nicht betroffenen Referenzwerkstoff hervorrufen. Denn der für die Induktion der Wirbelströme notwendige elektrische Leiter, nämlich die kohlenstoffhaltigen Fasern, werden durch Oxidation teilweise oder vollständig zerstört, was sich im Ausgangssignal besonders deutlich niederschlägt. Infolgedessen arbeitet das an sich bekannte Wirbelstromverfahren angewandt auf die genannten Verbundwerkstoffe wesentlich empfindlicher, genauer und zuverlässiger.

10 Darüber hinaus kann eine Oxidation der kohlenstoffhaltigen Fasern auch in tiefen Lagen des Verbundwerkstoffs festgestellt werden, weil die Fasern oder Faserbündel, insbesondere bei dem bevorzugt durch Kurzfasern verstärkten C/SiC, in der nichtleitenden oder halbleitenden Matrix regellos verteilt und durch diese im wesentlichen voneinander elektrisch isoliert sind. Demzufolge tritt bei der erfindungsgemäßen Anwendung des Wirbelstromverfahrens an den genannten Verbundwerkstoffen der sog. "Skin-Effekt" nicht auf. Dieser Effekt kommt bei Anwendung des Wirbelstromverfahrens auf Werkstoffe mit homogener elektrischer Leitfähigkeit vor, wobei Defekte lediglich in der Oberflächenschicht des Werkstoffs detektiert werden.

20 Vorzugsweise ist die keramische Matrix zumindest in der Randschicht des Verbundwerkstoffs ausgebildet und beinhaltet neben Siliziumkarbid (SiC) auch Silizium (Si) und/oder Siliziumlegierungen. Die Anwendung des Wirbelstromverfahrens erfolgt daher vorzugsweise an faserverstärkten C/SiC-Werkstoffen, bei welchen kohlenstoffbasierte Fasern, insbesondere Kohlenstofffasern oder Graphitfasern in einer überwiegend aus SiC und Si gebildeten Matrix gebunden sind. Die C/SiC-Verbundkeramiken können auch Fasern umfassen, die neben Kohlenstoff noch weitere Elemente, wie beispielsweise Si, B, N, P oder Ti enthalten. Diese Fasern sind hochtemperaturbeständig und besitzen gegenüber der vorzugsweise nicht oder halbleitenden Matrix eine signifikant höhere elektrische Leitfähigkeit. Im folgenden und in den Ansprüchen sind unter dem Begriff Fasern sowohl einzelne

5 Fasern als auch Faserbündel, die durch Polymere oder deren Pyrolyseprodukte, bevorzugt graphitischer Kohlenstoff gebunden sein können, zu verstehen. Die Fasern bzw. Faserbündel sind in der Matrix regellos verteilt, wobei durch die halbleitende Matrix eine elektrische Leitung zwischen den verteilten Fasern bzw. Faserbündeln beschränkt ist.

10 Die Vorgehensweise zur Herstellung von C/SiC-Werkstoff ist dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ein CFC-Werkstoff gebildet wird. Besonders bevorzugt ist die Herstellung von kurzfaserbündelverstärktem CFK (Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe), bestehend aus mit einer carbonisierbaren Substanz und/oder mit Kohlenstoff beschichteten Kohlenstofffasern oder Faserbündeln und Füllstoffen und Bindern, das gegebenenfalls mit einem Presskern zur gewünschten Form gepresst und ausgehärtet und hierauf carbonisiert und/oder graphitiert wird, so daß ein CFC- oder C/C- Formkörper als Zwischenprodukt entsteht. Da die CFK- und CFC-Zwischenprodukte im Vergleich zur späteren Verbundkeramik noch eine relativ geringe Härte aufweisen, werden spanabhebende Bearbeitungsgänge wie beispielsweise das Anbringen von Bohrungen oder das Fräsen bevorzugt an diesen Zwischenprodukten durchgeführt.

20 15 Der vorzugsweise verwendete Formkörper aus kohlenstofffaserverstärktem Kohlenstoffwerkstoff (CFC) wird anschließend endformnah bearbeitet und dann bei Temperaturen um etwa 1600 °C im Vakuum oder unter Inertgas mit einer Siliziumschmelze oder einer Siliziumlegierungsschmelze infiltriert, wodurch zumindest ein Teil des Kohlenstoffs der Matrix und/oder der Fasern in SiC umgewandelt wird. Neben Silizium können als weitere Bestandteile der Schmelze auch die Metalle der Nebengruppen I bis VIII verwendet werden, insbesondere Ti, Cr, Fe, Mo, B und Ni. Durch die Flüssigfiltration des CFC-Formkörpers entsteht ein dichter, fester und sehr harter Formkörper aus C/SiC-Werkstoff enthaltend Fasern, im allgemeinen Kohlenstofffasern, mit einer Matrix aus überwiegend SiC und Si.

Alternativ kann die Matrix des Formkörpers ganz oder teilweise durch eine Gasphaseninfiltration (CVD oder CVI) erzeugt werden. Dann weist die Matrix einen relativ hohen SiC-Gehalt auf, typischerweise über 95%. Weiterhin kann die Herstellung der Matrix durch die Pyrolyse von Si-haltigen, präkeramischen Polymeren erfolgen, wie sie zum Beispiel durch die Pyrolyse von Polymeren entstehen, die eines oder mehrere der Elemente Si, B, C, N, P oder Ti enthalten.

Die C/SiC-Formkörper werden vorzugsweise als Bremsscheibe, Bremsbelag oder Kupplungsscheibe gefertigt. Wegen der guten Temperaturbeständigkeit ist jedoch jegliche weitere Anwendung denkbar, bei welcher hohe Temperaturen auftreten, beispielsweise als Auskleidungskörper zur Auskleidung von Öfen und Brennkammern oder als Hitzeschilde, insbesondere beim Triebwerks- oder Düsenbau.

In jedem der drei Fälle weist der aus dem jeweiligen Verfahren hervorgehende Formkörper aus Verbundwerkstoff daher eine Verbundkeramik mit in einer nicht oder halbleitenden Matrix aus SiC und Si eingebetteten, kohlenstoffhaltigen Fasern auf. Im Sinne der Erfindung ist dabei das Si als Halbleiter und das SiC als Nichtleiter anzusehen. Dies trifft insbesondere auf die zur Messung bevorzugten Temperaturen weit unterhalb der maximalen Anwendungstemperatur der Bauteile zu. Alternativ könnte die Matrix auch aus einem elektrisch nicht leitenden Material bestehen, beispielsweise aus TiC, TiC/SiC, Si₃N₄, SiC/Si₃N₄, oder Al₂O₃.

Der SiC-Gehalt der Verbundkeramik liegt vorzugsweise oberhalb 25 Gew%, besonders bevorzugt oberhalb 50 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers. Je nach Tiefe der Infiltration mit den matrixbildenden Verbindungen kann sich diese Verbundkeramik nur auf eine Randschicht beschränken oder auch durch den gesamten Formkörper erstrecken. Der Gewichtsanteil der Matrix und deren Zusammensetzung können dabei innerhalb des Formkörpers variieren,

insbesondere in der Tiefe, wobei der Gewichtsanteil der Matrix an der Oberfläche bevorzugt höher liegt als im Inneren des Formkörpers, mitunter auch bei nahezu 100%.

5 Gemäß einer bevorzugten Variante wird der CFC-Werkstoff durch Flüssigsilizierung in C/SiC umgewandelt. Dabei spielt es keine Rolle, ob der CFC-Werkstoff ganz oder nur teilweise mit Silizium oder Siliziumlegierung infiltriert und zu C/SiC umgesetzt wird. Es muss lediglich die Randschicht des Formkörpers zu C/SiC umgesetzt worden sein, die auch zu nahezu 100% aus der Matrix, insbesondere aus SiC, bestehen kann. Verwendet werden auch CFC-Formkörper, bei denen eine Silizierung lediglich im Randbereich durchgeführt wurde, aber der Kern aus CFC bestehen bleibt. Die Dicke der zu C/SiC umgesetzten Randschicht beträgt mindestens 0,2 mm, vorzugsweise mehr als 0,5 mm und besonders bevorzugt mehr als 5 mm.

10

15 Die Flüssigsilizierung von CFC führt nach dem Abkühlen des Werkstoffs von einer Prozesstemperatur von etwa 1500-1900°C auf Raumtemperatur aufgrund der unterschiedlichen Temperaturausdehnungskoeffizienten von Fasern und Matrix zu einer mit offenen Mikrorissen und Poren durchsetzten Matrix, wobei sich die offenen Risse und Poren bis weit in die Tiefe des aus der C/SiC-Keramik bestehenden Formkörpers erstrecken und sich bevorzugt an den kohlenstoffhaltigen Verstärkungsfasern ausbilden. Dies gilt ebenso für die Verfahren der Gasphaseninfilt-

20

25 ration oder der Polymerpyrolyse, da auch hier von hoher Prozesstemperatur auf geringere Temperaturen abgekühlt wird. Dieser Effekt tritt besonders dann auf, wenn die SiC-haltige Randschicht einen höheren Gewichtsanteil der Matrix als das Innere des Werkstoffes hat.

Diese offenen Risse und Poren bilden Pfade für eindringenden Sauerstoff, so dass insbesondere die in der Matrix gebundenen kohlenstoffhaltigen Fasern der

Oxidation ausgesetzt sind. Anwendungen des Formkörpers im Hochtemperaturbereich und in korrosiven Medien, wie sie für derartige Werkstoffe üblich sind, verstärken den oxidativen Angriff weiter. Wie eingangs bereits erwähnt, werden aus dem C/SiC-Werkstoff unter anderem Bremsscheiben von Fahrzeugen gefertigt, wobei diese Bauteile im Betrieb Temperaturen von über 700 °C erreichen können, so dass insbesondere solche Bauteile einem oxidativen und strukturschädigenden Angriff ausgesetzt sind. Bei diesem Sicherheitsbauteil ist die Kenntnis des genauen Werkstoffzustandes von besonderer Bedeutung.

Erfindungsgemäß wird das an sich und beispielsweise aus der DE 199 45 944 A1 bekannte Wirbelstromverfahren zur Detektion von Oxidation der kohlenstoffhaltigen Fasern bzw. Faserbündel angewandt, welches dort zur zerstörungsfreien Detektion von Rissen in elektrisch leitendem Material verwendet wird. Beim Wirbelstromverfahren werden durch eine von Hochfrequenzstrom durchflossene Induktionsspule in elektrisch leitenden Werkstoffen elektrische Wirbelströme induziert. Die im Werkstoff auftretenden Wirbelströme werden mittels einer Prüfspule eines Detektors erfasst, beispielsweise als Induktionsspannung, welche proportional der durch die Wirbelströme hervorgerufenen magnetischen Flussdichte ist. Als Detektor kann auch ein Magnetometer mit einer Prüfspule zur Messung der Amplituden der Flussdichte oder ein Gradiometer verwendet werden, mit dem der Gradient der erzeugten Flussdichte erfasst wird. Änderungen des magnetischen Felds bzw. der Induktionsspannung in der Prüfspule lassen auf das Vorhandensein von Rissen im Werkstoff schließen.

Bevorzugt wird die Messung berührungslos durchgeführt. Die Möglichkeit der berührungslosen Messung ist besonders dann von Vorteil, wenn die Prüfintervalle eine vollständige Abkühlung der Hochtemperaturbauteile nicht zulassen würden. Im vorliegenden Fall wird dieses Verfahren auf Formkörper aus dem oben beschriebenen Verbundwerkstoff angewandt. Ein Anwendungsbeispiel ist nachfolgend erläutert und durch die Figur veranschaulicht, die in stark schematisierter

Weise eine Vorrichtung zur Anwendung des Wirbelstromverfahrens an einer Bremsscheibe im eingebauten Zustand zeigt.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

5 In der Figur ist mit 1 eine Primär- oder Induktionsspule bezeichnet, an welche eine Primärspannung U_p angelegt und welche von einem Hochfrequenzstrom durchflossen ist. Infolgedessen wird in einem Formkörper, vorzugsweise einer Bremsscheibe 2 aus einer C/SiC-Verbundkeramik mit eingebetteten Kohlenstofffasern ein elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt, das in den Kohlenstofffasern elektrische Wirbelströme induziert. Von der Bremsscheibe 2 ist in der Figur aus Maßstabsgründen lediglich ein Ausschnitt gezeigt. Die Primärspule 1 ist bezogen auf ihre Mittelachse vorzugsweise senkrecht und mit ihrer Stirnfläche in unmittelbarer Nachbarschaft zur Außenfläche der Bremsscheibe 2 angeordnet.

10

15 Die Wirbelströme induzieren wiederum einen Stromfluss durch eine Sekundärspule 4, durch welchen eine Sekundärspannung U_s hervorgerufen wird. Die Sekundärspule 4 ist vorzugsweise auf der gleichen Seite der Bremsscheibe 2 wie die Primärspule 1 angeordnet und von dieser umgeben. Zur Bestimmung des Umfangs der Oxidation der Kohlenstofffasern der Bremsscheibe 2 kann sowohl der Betrag der Sekundärspannung U_s wie auch die Phasenverschiebung zwischen dieser und der Primärspannung U_p herangezogen werden.

20

ANSPRÜCHE

1. Detektierung von Oxidation kohlenstoffhaltiger Fasern oder Faserbündel in Verbundwerkstoffen, welche in eine keramische nichtleitende oder halbleitende Matrix eingebettet sind, unter Anwendung des Wirbelstromverfahrens.
2. Detektierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die keramische Matrix zumindest in einer Randschicht des Verbundkörpers ausgebildet ist.
3. Detektierung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Matrix zumindest in der Randschicht SiC als Hauptbestandteil und als weitere Phasen Si und/oder Si-Legierungen beinhaltet.
4. Detektierung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die kohlenstoffhaltigen Fasern Kohlenstofffasern, Graphitfasern oder Fasern, die eines oder mehrere der Elemente Si, B, C, N, Ti, oder P enthalten, und/oder mit Kohlenstoff beschichtete Fasern beinhalten.
5. Detektierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Induktionsspule (1) und eine Prüfspule (4) auf derselben Seite eines aus dem Verbundwerkstoff gefertigten Formkörpers (2) angeordnet werden.
6. Detektierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche an einem thermisch hochbelasteten Bauteil, insbesondere einer Bremsscheibe (2), welcher aus dem Verbundwerkstoff hergestellt ist.

Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft die Detektierung von Oxidation kohlenstoffhaltiger Fasern oder Faserbündeln in Verbundwerkstoffen, welche in eine keramische nichtleitende oder halbleitende Matrix eingebettet sind. Erfindungsgemäß wird hierzu das Wirbelstromverfahren eingesetzt.

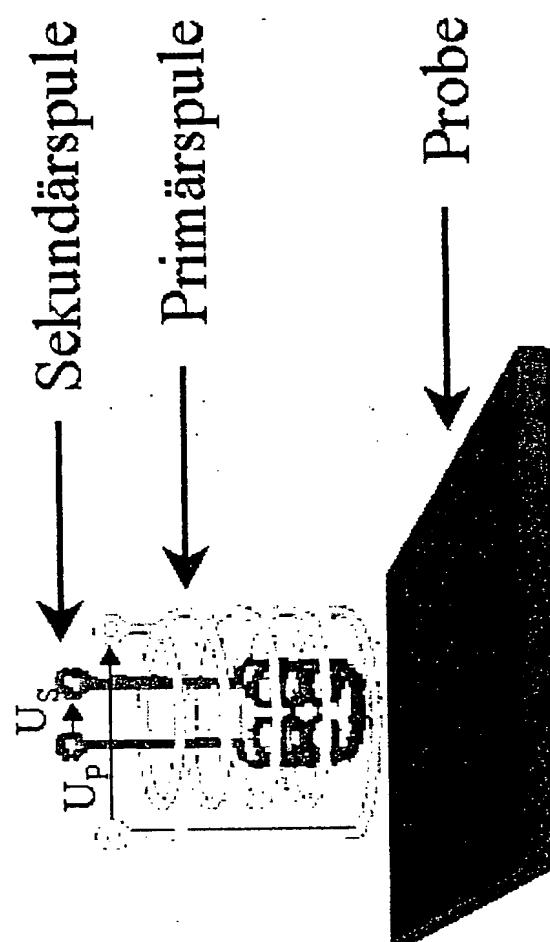


Fig. 1

